



(19) **RU** (11) **2 179 064** (13) **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **B 01 D 71/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99122654/12, 28.10.1999

(24) Дата начала действия патента: 28.10.1999

(46) Дата публикации: 10.02.2002

(56) Ссылки: ЕР 0617997 А1, 05.10.1994. RU  
2096073 С1, 20.11.1997.

(98) Адрес для переписки:  
117912, ГСП, Москва, В-71, Ленинский пр-т,  
29, ИНХС РАН, патентный отдел

(71) Заявитель:  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.  
Топчиева

(72) Изобретатель: Солдатов А.П.,  
Школьников Е.И., Рогайлин М.И., Родионова  
И.А., Паренего О.П., Волков В.В.

(73) Патентообладатель:  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.  
Топчиева

(54) СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН ПИРОУГЛЕРОДОМ

(57)  
Изобретение относится к созданию неорганических мембран с заданным размером пор. Углеводородное сырье подают в реакционную зону и пиролизуют при 700-1100°C, образовавшийся углерод фиксируется на мембране, что приводит к изменению ее пористой структуры. Используют углеводороды C<sub>1-8</sub>, а также

бензол и его гомологи. Модификацию пористой структуры у анизотропных мембран на металлической подложке проводят при заневоливании и замедленном нагреве при скорости подъема температуры не более 6,2°C/мин. Изобретение позволяет создать разделительные мембраны с требуемыми селективностью и проницаемостью. 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 179 064 C2

RU 2 179 064 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 179 064** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **B 01 D 71/02**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99122654/12, 28.10.1999

(24) Effective date for property rights: 28.10.1999

(46) Date of publication: 10.02.2002

(98) Mail address:  
117912, GSP, Moskva, V-71, Leninskij pr-t,  
29, INKhs RAN, patentnyj otdel

(71) Applicant:  
Institut neftekhimicheskogo sinteza im. A.V.  
Topchieva

(72) Inventor: Soldatov A.P.,  
Shkol'nikov E.I., Rogajlin M.I., Rodionova  
I.A., Parenago O.P., Volkov V.V.

(73) Proprietor:  
Institut neftekhimicheskogo sinteza im. A.V.  
Topchieva

(54) **METHOD OF MODIFYING POROUS STRUCTURE OF INORGANIC MEMBRANES WITH PYROCARBON**

(57) **Abstract:**

FIELD: inorganic membranes. SUBSTANCE:  
hydrocarbon stock (C1-C18-hydrocarbons,  
benzene and its homologues) is fed into  
reaction zone and pyrolyzed at 700-1100 C.  
Resulting carbon is fixed on membrane  
thereby modifying its porous structure.  
Modification of porous structure of

anisotropic membranes on metal support is  
carried out by predeformation and slow  
heating limiting temperature rise rate by  
6,2 C/min. EFFECT: enabled formation of  
separating membranes with specified pore  
size and therefore required selectivity and  
permeability. 3 cl, 2 tbl, 3 ex

RU 2 179 064 C2

RU 2 179 064 C2

Изобретение относится к технологии изготовления неорганических мембран с заданным размером пор и требуемой пористостью, что позволяет получать разделительные элементы с необходимой для того или иного процесса селективностью и производительностью, а именно для ультрафильтрационного разделения жидких и газообразных смесей при их очистке или выделении целевого компонента, и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности, в процессах очистки и разделения газов, в пищевой промышленности.

Описан способ [1] получения анизотропных мембран, в котором за счет осаждения пироуглерода на пористой керамической или углеродной подложке формируют селективный слой. В качестве пористой основы применяют изделия с размером пор 2000- 50000 Å, при

этом авторы полагают, что, используя при пиролизе углеводороды, начиная с C<sub>3</sub>, они предотвращают нежелательное снижение пористости, которое имеет место при использовании метана. Данное положение весьма спорно, поскольку при указанных размерах пор подложки разница в размерах молекул C<sub>1</sub> и C<sub>3-8</sub>, составляющая не более 10 Å, незначительна и не является определяющим фактором.

Помимо этого авторы утверждают, что, пропуская пиролизуемый углеводород над подложкой, они формируют селективный слой на ее поверхности, что с учетом изложенных выше соотношений в размерах пор и пиролизуемых химических соединений является достаточно дискуссионным и требует корректных обоснований (измерение толщины образующегося слоя пироуглерода, контроль изменения объема пор и т.д.).

Кроме того, используя в качестве пиролизуемого вещества пропан-бутановую смесь при 1000°C, авторы фактически работают с продуктами ее деструкции, т. е. с углеводородами C<sub>1-2</sub>, тем более, что, несмотря на отсутствие в патенте описания установки, можно полагать, что рабочая газовая смесь нагревается постепенно.

Известен способ [2] повышения селективности полволоконных углеродных мембран, используемых в газоразделительных процессах, путем осаждения на их поверхность углерода, получаемого при пиролизе углеродсодержащих химических соединений (трихлорэтан, тетраметилметан) в паровой фазе. Причем предварительно для повышения проницаемости мембраны активируют путем обработки кислородсодержащим газом при 200-320°C.

Одним из недостатков этой работы является то, что авторы не контролируют изменений пористости и размеров пор, происходящих при осаждении углерода на поверхности мембран, а лишь фиксируют различия в их проницаемости до и после обработки.

Помимо этого неудачной является периодическая процедура нанесения углерода: реактор с мембраной, заполненный пиролизуемым веществом, нагревают до реакционной температуры, продувают инертным газом, охлаждают и т. д. Таким

образом, на поверхности мембраны осаждают лишь углерод, полученный в результате разложения тех молекул пиролизуемого соединения, которые либо адсорбированы на ее поверхности, либо контактируют с ней.

В связи с этим данный метод улучшения селективности углеродных мембран целесообразно применять лишь к весьма узкому их классу, характеризующемуся размером пор до 8-10 Å, поскольку, если

использовать его для мембран на основе пористого углерода, размер пор которых составляет 0,1-0,01 мкм, то для заметного изменения их пористой структуры эту процедуру необходимо повторять десятки раз, что связано с многократным нагревом-охлаждением, развитием процессов спекания и т.п.

Данный способ является наиболее близким аналогом.

Задачей данного изобретения является создание разделительных элементов с требуемой селективностью и проницаемостью, которую достигают путем модификации пористой структуры неорганических анизотропных мембран пироуглеродом.

Поставленную задачу решают способом модификации пористой структуры неорганической анизотропной мембраны, осаждением углерода, полученного при пиролизе углеводородов, на ее селективный слой, нанесенный на металлическую подложку. Модификацию проводят при заневоливании мембраны механической нагрузкой 400-900 г в ячейке из углерода, конструкция которой позволяет проводить осаждение пироуглерода только на селективный слой мембраны, не затрагивая ее подложки, при контролируемой скорости подъема температуры не более 6,2°C/мин.

В качестве разделительного слоя используют оксиды Al, Ti, Zr, Hf, Th, La, Ca и др.

Модификацию проводят при температуре 700-1100°C, давлении 5-760 мм рт. ст., с использованием в качестве пиролизуемого компонента газообразных и жидких углеводородов C<sub>1-6</sub> нормального строения, а также бензола и его гомологов, подаваемых в реакционную зону с объемной скоростью 2,5-10 л/мин.

Необходимо отметить, что признак "заневоливание" используется в достаточно узкой области научно-технических разработок, в частности, при расчете и изготовлении пружин и обозначает применение к объекту механической нагрузки. В книге С.Д.Пономарева, В.Л.Бидермана, К.К.Лихарева, В.М.Макушина и др. "Расчеты на прочность в машиностроении". М.: Машгиз, 1956, т.2, с. 593-594 читаем: "Заневоливание пружин рассматривается как метод испытания пружин длительной нагрузкой и срок заневоливания определяется их ролью в той или иной конструкции." Там же: "Для цилиндрических пружин сжатия операция заневоливания заключается в их сжатии под действием механической нагрузки до соприкосновения витков и выдержки в деформированном состоянии 6 - 48 ч". Приведенные определения признака "заневоливание" показывают, что он применим и в нашем случае, поскольку при модификации мембран мы также оказываем на них

механическую нагрузку и выдерживаем в течение времени процесса.

В работе используют анизотропные мембраны  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2 < 10\%$ ) на пористой стали, средний диаметр пор которых составляет 0,07 мкм, при среднем диаметре пор подложки - 1,9-2,0 мкм и пористости ~ 30-33%.

Анализ пористой структуры мембран проводят квазиравновесным методом динамической десорбционной порометрии [3], позволяющим определять пористость и размер пор (от 10 до  $10^3 \text{ \AA}$ ) для органических и неорганических ультрафильтрационных разделительных элементов.

Подачу пиролизуемого компонента в реакционную зону осуществляют как с использованием газа-носителя (азот, гелий), так и в чистом виде.

Способ иллюстрируют следующие примеры.

Пример 1. Модификацию пористой структуры  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  мембран проводят с использованием метана следующего состава, об. %:  $\text{CH}_4$  - 98,93;  $\text{C}_2\text{H}_6$  - 0,28;  $\text{C}_2\text{H}_4$  - 0,07;  $\text{N}_2$  - 0,72. Осаждение пироуглерода проводят при 1050°C, давлении 25 мм рт. ст., объемной скорости подачи метана 4,0 л/мин и времени выдержки 15 мин. Нагрузка заневоливания составляет 850 г, а скорость подъема температуры 5,2°C/мин. В результате проведенной обработки средний радиус транспортных пор мембраны уменьшается с ~ 325 до ~ 70  $\text{ \AA}$ . Состав газа на выходе из реактора, об. %:  $\text{CH}_4$  - 87,10;  $\text{C}_2\text{H}_6$  - 0,70;  $\text{C}_2\text{H}_4$  - 1,01;  $\text{C}_2\text{H}_2$  - 0,62;  $\text{H}_2$  - 10,57.

Пример 2. В большинстве случаев фильтрация ньютоновских жидкостей через слой пористого материала подчиняется закону Дарси:

$$q = K \frac{\bar{\nabla}P}{\eta L}, \quad (1)$$

где  $q$  - объемный поток жидкости или газа в единицу времени через единицу поверхности пористого слоя толщиной  $L$ ;  $\bar{\nabla}P$  - градиент

давления потока в направлении его оси;  $\eta$  - динамическая вязкость жидкости или газа;  $K$  - коэффициент проницаемости пористой среды, характеризующий ее свойства (размер пор, проницаемость и т.п.). Естественно, что при модификации пористой структуры мембран коэффициент их проницаемости должен изменяться. Это было прослежено на примере фильтрации через мембраны тетралина и декана. В табл. 1 приведены результаты, полученные при обработке мембраны при 900°C, давлении 28 мм рт. ст., объемной скорости подачи метана 4,2 л/мин. Скорость подъема температуры и нагрузка заневоливания, как в примере 1.

Усредненный состав газа на выходе из реактора, об. %:  $\text{CH}_4$  - 97,32;  $\text{C}_2\text{H}_4$  - 0,25;  $\text{C}_2\text{H}_6$  - 0,32;  $\text{H}_2$  - 2,11.

На основании экспериментальных данных получены зависимости, описывающие изменение размера пор и коэффициента проницаемости от времени обработки при 900°C:

$$\ln R = 5,36 - 0,06\tau; \quad (2)$$

$$\ln K \cdot 10^{-16} = 3,10 - 0,20\tau, \quad (3)$$

где  $R$  - радиус транспортных пор,  $\text{ \AA}$ ;

$K$  - коэффициент проницаемости,  $\text{м}^2$ ;

$\tau$  - время обработки, ч.

Пример 3. Для оценки процесса спекания, протекающего при нагреве микропористых тел за счет энергетической напряженности их поверхности, проводят обработку мембраны в инертной среде (гелий). В результате 1-часовой выдержки в условиях примера 2,  $R_k$  возрос с 206 до 265  $\text{ \AA}$ ,  $K_0$  с 1,44 до 4,14, а  $K_p$  с 1,49 до 4,31.

Пример 4. В табл. 2 приведены результаты модификации пористой структуры мембраны пироуглеродом, которую проводят при температуре 900°C, давлении 32 мм рт. ст., при скорости подачи метана 4,4 л/мин. Нагрузка заневоливания составляет 700 г при скорости повышения температуры 5,0°C/мин. В первом столбце приведены данные для мембраны, не подвергавшейся модификации пироуглеродом, во 2-м после ее 4-часовой обработки, а в 3-м рассчитанные по уравнениям 2,3. Вполне удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных результатов показывает, что, используя полученные зависимости, можно контролировать изменение размеров пор и пористости мембран при их модификации пироуглеродом. Аналогичную процедуру можно провести и для других температурных режимов.

Источники информации

1. Пат. РФ N 2096073.

2. Европейский пат. N 0617997.

3. Пат. РФ 2141642.

#### Формула изобретения:

1. Способ модификации пористой структуры неорганической анизотропной мембраны, включающий осаждение углерода, полученного при пиролизе углеводородов, на ее селективный слой, отличающийся тем, что модифицируют анизотропную мембрану, селективный слой которой нанесен на металлическую подложку, модификацию проводят при заневоливании мембраны механической нагрузкой 400-900 г в ячейке из углерода, конструкция которой позволяет проводить осаждение пироуглерода только на селективный слой мембраны, не затрагивая ее подложки, при контролируемой скорости подъема температуры не более 6,2°C/мин.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что модификацию проводят при температуре 700-1000°C, давлении 5-760 мм рт. ст.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве разделительного слоя используют оксиды алюминия, титана, циркония, гафния, тория, лантана, кальция.

Таблица 1

Характеристики мембраны	Время обработки, ч			
	I	7	16	24
$R_k, \text{Å}$	239	134	75	49
$K_g * 10^{-17}, \text{м}^2$	1,78	0,571	0,0787	0,0261
$K_p * 10^{-17}, \text{м}^2$	1,82	0,539	0,0695	0,0265

$R_k$  - среднеинтегральный радиус транспортных пор;

$K_g$  - коэффициент проницаемости, полученный из экспериментов по фильтрации;

$K_p$  - коэффициент проницаемости, рассчитанный по кривым распределения пор по радиусам;

Таблица 2

Характеристики мембраны	Время обработки, ч		
	Исходная	4 эксп.	4 расч.
$R_k, \text{Å}$	201	165	167
$K_g * 10^{-17}, \text{м}^2$	1,45	0,971	0,997
$K_p * 10^{-17}, \text{м}^2$	1,49	1,023	

RU 2179064 C2

RU 2179064 C2